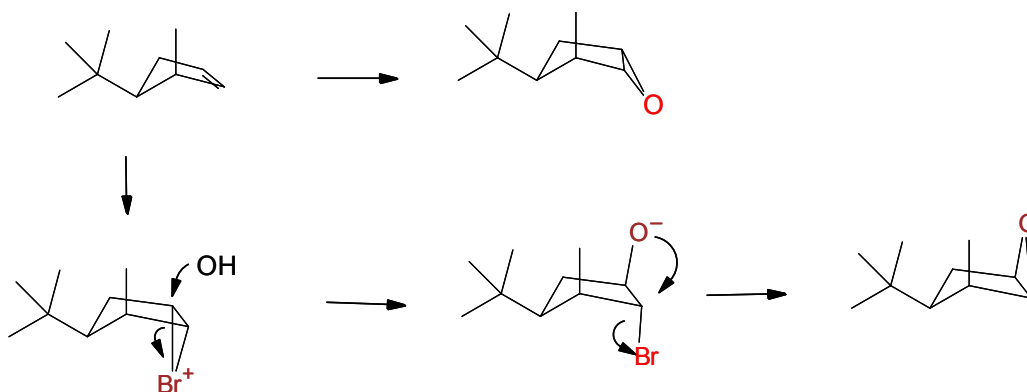


## Εξετάσεις 08 ΙΟΥΛ 2009

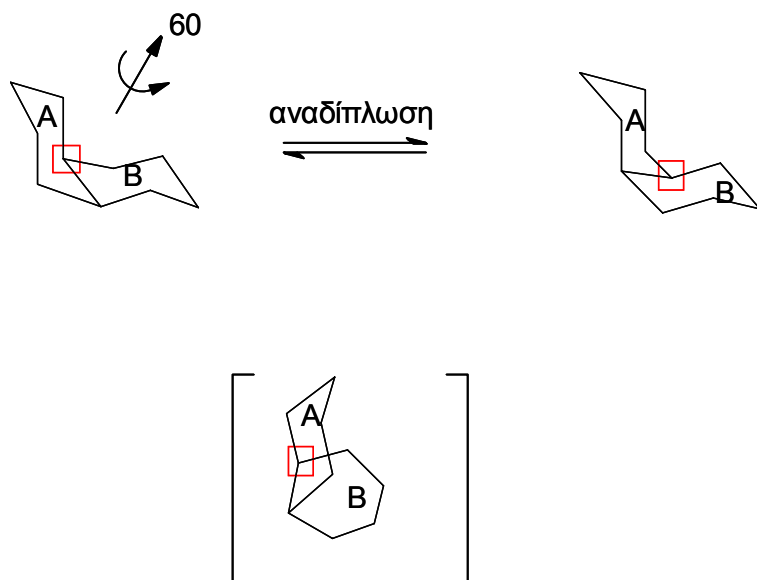
Ερώτηση 1.



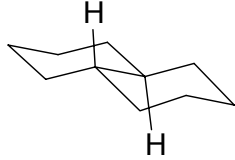
Το τελικό αποτέλεσμα καθορίζεται από την εκλεκτικότητα πλευράς της πρωταρχικής προσβολής είτε πρόκειται για το σχηματισμό οξιρανίου είτε βρωμονίου ενδιάμεσου. Το αντιδραστήριο θα προσβάλει από την λιγότερο συνωστισμένη πλευρά δηλ trans στους προυπάρχοντες υποκαταστάτες.

Ερώτηση 2.

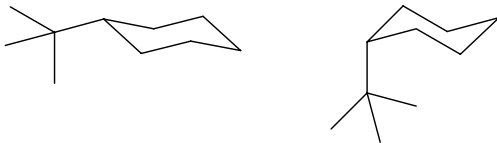
Η cis-δεκαλίνη αναδιπλώνεται εύκολα προς διαμόρφωση επίσης ανάκλιτρο-ανάκλιτρο που συμβαίνει να είναι εναντιομερής προς την αρχική.



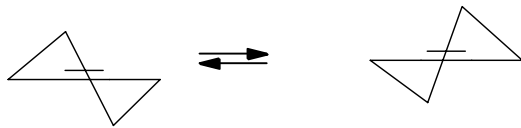
Η απεικόνιση στην αγκύλη είναι το αποτέλεσμα της αναδίπλωσης των δακτυλίων αλλά για να εμφανισθεί η προοπτική χρειάζεται μια στροφή 60 μοιρών.



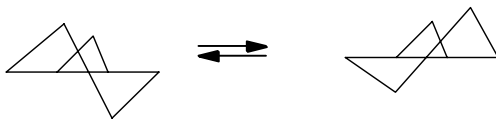
Ο δακτύλιος της trans –δεκαλίνης δεν έχει δυνατότητα αναδίπλωσης ανάκλιτρο-ανάκλιτρο.



Ο δακτύλιος με τριτοταγή βουτυλομάδα θεωρείται πρακτικά ακινητοποιημένος επειδή μόνο ένα μόριο στα 900 βρίσκεται ανα πάσα στιγμή με την ομάδα αξονική.



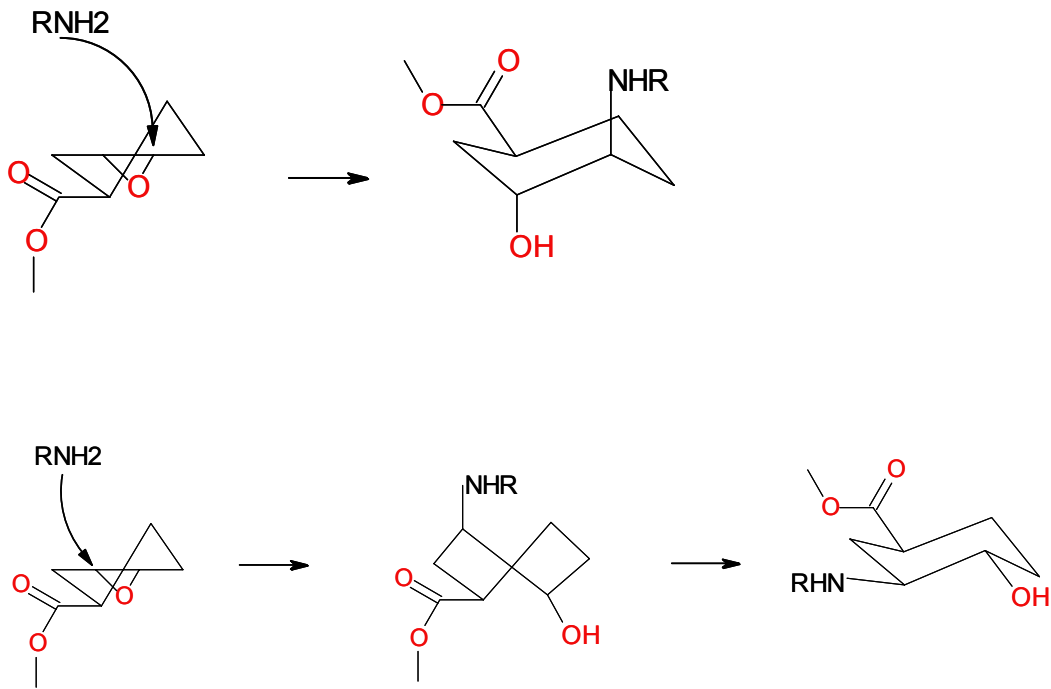
Το ημιανάκλιτρο αναστρέφει τους δύο εκτός επιπέδου άνθρακες εύκολα.



Το ίδιο εύκολα και το 4,1,0-δικυκλοεπτάνιο ,όπως και το 1,3-διοξάνιο.

Ερώτηση 3.

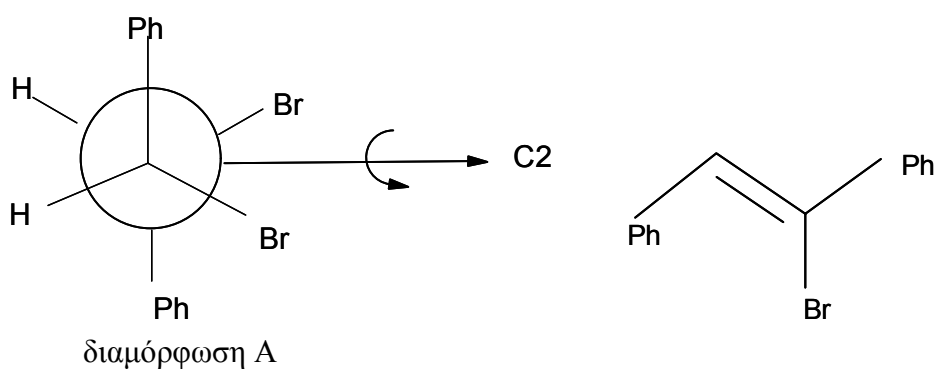
Η εποξειδίωση γίνεται κυρίως trans προς την προυπάρχουσα ομάδα και η ακόλουθη διάνοιξη του οξιρανικού δακτυλίου γίνεται από την θέση 1 κατ'ευθείαν προς προϊόν ανάκλιτρο και όχι από την θέση 2 από όπου αναγκαστικά θα σχηματισθεί ενδιάμεσος λουτήρας .Η προσβολή σε θέση 2 δεν θα ευνοείται κινητικά λόγω του ενεργειακού κόστους για σχηματισμό δομής τύπου λουτήρα.



Ερώτηση 4.

Η αντίδραση αναμένεται να προχωρεί με μηχανισμό μονομοριακό, καρβοκατιόντος, το οποίο για το δικυκλικό σύστημα έχει μειωμένο βαθμό επιδιαλύτωσης λόγω του κλωβού των δακτυλίων αφ ενός και αφ ετέρου δεν μπορεί να επιτύχει την συνεπιπεδότητα που απαιτεί το καρβοκατιόν, πάλι λόγω της ύπαρξης των δακτυλίων. Συνεπώς θα είναι ασταθέστερο και θα δημιουργείται δυσκολότερα και το ίδιο θα ισχύει και για την MK μέσω της οποίας δημιουργείται ( αρχή Hammond ) .

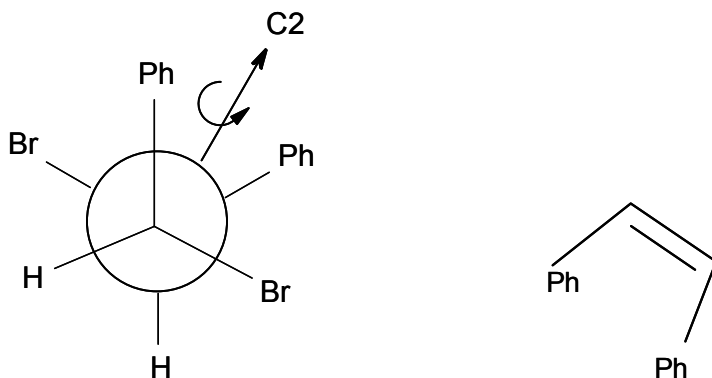
Ερώτηση 5.



Για το συγκεκριμένο μόριο δύο τύποι αντιδράσεων μπορούν να προταθούν: E2 αφυδραλογόνωση παρουσία βάσης και E2 αποβρωμίωση παρουσία αναγωγικού αντιδραστήριου, πχ ιωδιούχα ιόντα.

Για την αφυδραλογόνωση η διαμόρφωση A έχει την αντιπαράλληλία H και Br που απαιτεί η βέλτιστη γεωμετρία για μία E2 αντίδραση. Τα φαινύλια είναι σε αντιπαράλληλες θέσεις και θα δημιουργήσουν trans διφαινυλο βρωμοαλκένιο. Επειδή και οι δύο μεσαίοι άνθρακες έχουν βρώμιο και υδρογόνο πρέπει να εξετασθεί

κατά πόσον οι δυο τρόποι αφυδραλογόνωσης δημιουργούν δύο προϊόντα. Η ύπαρξη άξονα C2 κάνει τα δύο άτομα Br ισοτοπικά και συνεπώς αδιάκριτα μεταξύ τους.



Όσον αφορά την αναγωγική αποβρωμίωση με ανάλογο τρόπο συμπεραίνεται ότι το προϊόν θα είναι το cis- διφαινυλοαιθυλένιο.

Ερώτηση 6.

Δύο πρωτόνια σε συντακτικά ταυτόσημες θέσεις που εναλλάσσονται με την λειτουργία ενός στροφοκατοπτρικού άξονα συμμετρίας λέγονται εναντιοτοπικά και απουσία αλλου χειρικού παράγοντα στο περιβάλλον είναι και μαγνητικά ισοδύναμα (ίδιο  $\delta$  στα φάσματα HNMR και απουσία σύζευξης μεταξύ τους). πχ τα πρωτόνια της μεθυλενομάδας της αιθανόλης.

Δύο πρωτόνια σε συντακτικά ταυτόσημες θέσεις τα οποία δεν εναλλάσσονται με την λειτουργία κανενός στοιχείου συμμετρίας λέγονται διαστεροτοπικά. Εμφανίζουν διαφορετικά  $\delta$  στο φάσμα HNMR καθώς και σύζευξεις μεταξύ τους. Τέτοια πρωτόνια έχει η μεθυλενομάδα της σερίνης.